

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092294

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 07-250734

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 28.09.1995

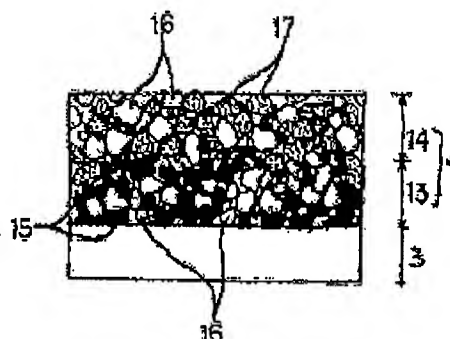
(72)Inventor : SHIGEHISA TAKASHI
YAMASHITA SHOJI
AKIYAMA MASAHIDE

(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhering strength of a fuel pole to the solid electrolyte by forming a fuel pole of a first fuel pole layer, which is made of NiO or the like and ZrO₂ or the like formed on the surface of the solid electrolyte, and a second fuel pole layer, which is made of Ni or the like and ZrO₂ or the like formed on the surface of the first fuel pole layer.

SOLUTION: A fuel pole 4 is formed of a first fuel pole layer 13, which is formed on the outside surface of the solid electrolyte 3, and a second fuel pole layer 14, which is formed on the surface of the first fuel pole layer 13. The first fuel pole layer 13 is formed of NiO grains 15 and ZrO₂ grains 16, and the second fuel pole layer 14 is formed of Ni grains 17 and ZrO₂ grains 16. NiO grains 15 in the first fuel pole layer 13 is deoxidized to Ni grains during the power generation.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-92294

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86 U
	4/88			4/88 T
	4/90			4/90 X
	8/02			8/02 K
				E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-250734

(22)出願日 平成7年(1995)9月28日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 重久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 山下 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 秋山 雅英

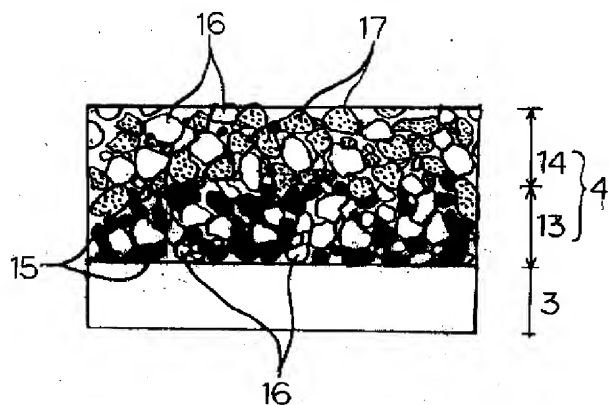
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セルおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】Niを用いたスラリーディップ法ではNiの固体電解質への付着力が弱く、固体電解質と燃料極界面における分極電圧が大きく発電において出力密度が小さくなり、NiOを用いた場合では、発電中にNiOがNiに還元されることにより体積収縮が起こり、燃料極に微細なクラックが発生するため燃料極の電気伝導度が除々に低下し、その結果出力密度が低下するという欠点があった。

【解決手段】燃料極を、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなり固体電解質の表面に形成される第1燃料極層と、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなり第1燃料極層の表面に形成される第2燃料極層とからなる構成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】固体電解質の片面に多孔質の空気極、他方の面に多孔質の燃料極が形成された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記燃料極が、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなり前記固体電解質の表面に形成された第1燃料極層と、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなり前記第1燃料極層の表面に形成された第2燃料極層とからなることを特徴とする固体電解質燃料電池セル。

【請求項2】固体電解質成形体の片面に空気極成形体を形成したものを焼結する工程と、固体電解質の他方の面にNi、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなる第1燃料極成形体を形成する工程と、該第1燃料極成形体を酸化性雰囲気中において1000～1700℃の温度で熱処理する工程と、該第1燃料極の表面に、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子とZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子からなる第2燃料極層を形成する工程を具備することを特徴とする固体電解質燃料電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、円筒型または平板型の固体電解質型燃料電池セルおよびその製造方法に関し、特に燃料極を改善した固体電解質型燃料電池セルおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池セルは、その作動温度が1000℃前後と高温であるため、発電効率が高く、第3世代の燃料電池として期待されている。一般に、この固体電解質型燃料電池セルは円筒型と平板型の2種類が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当り出力密度が高いという特徴を有するが、実用化に際してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特長がある。両形状の固体電解質燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0003】円筒型燃料電池の単セルは、第3図に示したように開気孔率40%程度のCaO安定化ZrO₂を支持管1とし、その上にスラリーディップ法により多孔性の空気極としてLaMnO₃系材料2を塗布し、その表面に気相合成法(EVD)や、あるいは溶射法により固体電解質3であるY₂O₃安定化ZrO₂膜を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4を設けられている。

【0004】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO₃系のインターコネクタ5を介して接続される。発電は、支持管内部6に空気(酸素)を、外部7に燃料(水素)を流し、1000～1050℃の温度で行われる。近年、このセル作製の工程においてプロセスを単純化するため、空気極材料であるLaMnO₃系材料を直接多孔性の支持管として使用する試みがなされている。空気極としての機能を合せ持つ支持管材料としては、Laを10～20原子%のCaあるいはSrで置換したLaMnO₃固溶体材料が用いられている。

【0005】また、平板型燃料電池の単セルは、円筒型と同じ材料系を用いて、第4図に示したように固体電解質8の一方に多孔性の空気極材料9を、他方に多孔性の燃料極10を設けている。単セル間の接続には、セパレータ11と呼ばれる緻密質のMgOやCaOを添加した緻密質のLaCrO₃固溶体材料が用いられる。発電はセルの空気極側に空気(酸素)、燃料極側に燃料(水素)を供給して1000～1050℃の温度で行われる。

【0006】そして、従来の円筒型および平板型燃料電池セルにおいては、NiOとZrO₂の混合粉末を用いたペーストをスクリーン印刷により固体電解質表面に塗布した後、これを空気中高温で熱処理して固体電解質に焼き付け、燃料極を形成する方法、またはNiOとZrO₂混合粉末を用いた薄いグリーンシートを固体電解質のグリーンシートに積層して高温で同時焼成して燃料極を形成する方法、あるいはNiとZrO₂の混合粉末が分散した水溶液に固体電解質を浸漬した(以下スラリーディップ法と呼ぶ)後、それを乾燥してNiとZrO₂からなる燃料極を固体電解質表面に形成する方法が用いられていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように燃料極はNi、NiOのどちらを用いても形成することができるが、Niを用いたスラリーディップ法ではNiの固体電解質への付着力が弱く、固体電解質と燃料極界面における分極電圧が大きく発電において出力密度が小さくなるという問題があった。

【0008】これに対して、NiOを用いた場合は固体電解質への付着力は優れているが、発電中にNiOがNiに還元されることにより体積収縮が起こり、燃料極に微細なクラックが発生するため燃料極の電気伝導度が徐々に低下し、その結果出力密度が低下するという欠点があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点に対して検討を重ねた結果、固体電解質表面に形成されたNiO等とZrO₂等からなる第1燃料極層と、この第1燃料極層の表面に形成されたNi等とZrO₂等からなる第2燃料極層とから燃料極を構成することによ

り、燃料極の固体電解質への付着強度および燃料極の電気伝導度を向上することができることを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、固体電解質の片面に多孔質の空気極、他方の面に多孔質の燃料極が形成された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記燃料極が、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子とZrO₂粒子および/またはCeO₂粒子からなり前記固体電解質の表面に形成される第1燃料極層と、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子とZrO₂粒子および/またはCeO₂粒子からなり前記第1燃料極層の表面に形成される第2燃料極層とからなるものである。

【0011】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルの製造方法は、固体電解質の片面に多孔質の空気極、他方の面に多孔質の燃料極が形成された固体電解質型燃料電池セルの製造方法において、固体電解質成形体の片面に空気極成形体を形成したものを焼結する工程と、前記固体電解質の他方の面にNi、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子とZrO₂粒子および/またはCeO₂粒子からなる第1燃料極成形体を形成する工程と、該第1燃料極成形体を酸化性雰囲気中において1000～1700℃の温度で熱処理する工程と、該第1燃料極の表面に、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子とZrO₂粒子および/またはCeO₂粒子からなる第2燃料極層を形成する工程を具備するものである。

【0012】

【作用】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質表面に形成されたNiO等とZrO₂等からなる第1燃料極層と、この第1燃料極層の表面に形成されたNi等とZrO₂等からなる第2燃料極層とから燃料極を構成したので、燃料極の固体電解質への付着強度及び燃料極の電気伝導度を向上することができる。

【0013】即ち、固体電解質表面に形成されたNiO等とZrO₂等からなる第1燃料極層により、燃料極の固体電解質への付着力を向上することができ、固体電解質と燃料極界面における分極電圧を小さくすることができ、発電における出力密度を向上することができる。

【0014】また、第1燃料極の表面に、Ni等とZrO₂等からなる第2燃料極層を形成することにより、燃料極表面の体積収縮を抑制して燃料極に微細なクラックが発生することを抑制し、燃料極の電気伝導度を向上し、その結果出力密度を向上することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】図1に本発明の円筒型の固体電解質型燃料電池セルを示す。本発明の円筒型燃料電池セルは、固体電解質3の内面に空気極2が、外面に燃料極4が設けられており、各単セルはインターコネクタ5を介して接続される。

【0016】そして、本発明においては、図2に示すように、燃料極4は、固体電解質3の外側表面に形成される第1燃料極層13と、該第1燃料極層13の表面に形成される第2燃料極層14とから構成されている。第1燃料極層13はNiO粒子15とZrO₂粒子16から構成されており、第2燃料極層14はNi粒子17とZrO₂粒子16から構成されている。この第1燃料極層13のNiO粒子15は発電中に還元され、Ni粒子となる。

【0017】第1燃料極層13は、重量比でNiOが40～90重量%、ZrO₂10～60重量%、特にNiOが60～80重量%、ZrO₂20～40重量%の範囲が好ましい。NiOの重量比が40重量%より少ないと分極抵抗が大きくなり易く、90重量%を越えると時間とともにNiが焼結して分極抵抗が大きくなり出力密度が低下し易くなるからである。

【0018】第1燃料極層13の厚みは10～100μmが望ましい。第1燃料極層13の厚みが10μmより薄いと分極抵抗が大きくなり易く、100μmを越えると発電中にクラックが発生して出力が低下し易くなるからである。第1燃料極層13の厚みは、特に10～50μmが好ましい。第1燃料極層13の熱処理温度は1000～1700℃であることが必要であるが、これは、1000℃よりも低いと燃料極の固体電解質への付着力が低く、1700℃よりも高いとNiO粒子15の粒成長が著しくなり、いずれの場合も出力が低下するからである。熱処理温度は、1200～1400℃であることが特に望ましい。

【0019】第2燃料極層14は、重量比でNiが40～90重量%、ZrO₂10～60重量%、特にNiが60～80重量%、ZrO₂20～40重量%の範囲が好ましい。Niの重量比が40重量%より小さいと電気伝導度が小さくなり易く、90重量%を越えると発電中に時間とともにNiが焼結して電気伝導度が小さくなり出力密度が低下し易くなるからである。

【0020】第2燃料極層14の厚みは10～200μmが望ましい。第2燃料極層14の厚みが10μmより小さいと電気伝導度が低くなり、200μmを越えると燃料極中ガスの拡散速度が低下していずれも出力が悪くなり易いからである。第2燃料極層14の厚みは、特に30～100μmが好ましい。

【0021】また、燃料極4は上記したように細孔中のガスの拡散速度が高いことが重要である。第1燃料極層13および第2燃料極層14の開気孔率としては、それぞれ40～80%が必要である。開気孔率が40%より小さいと燃料極中のガスの拡散速度が低下して出力が悪くなる。それに対して、開気孔率が80%より大きいと電気伝導度が小さくなり同様に出力が悪くなる。第1燃料極層13および第2燃料極層14の開気孔率としては、特に50～70%が望ましい。

【0022】図2では第1燃料極層13をNiO粒子15とZrO₂粒子16から、第2燃料極層14をNi粒子17とZrO₂粒子16とから構成した例について説明したが、第1燃料極層13は、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の酸化物粒子と、ZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子から構成されているものであれば良く、また、第2燃料極層14は、Ni、CoおよびFeから選ばれた少なくとも一種の金属粒子と、ZrO₂粒子および／またはCeO₂粒子から構成されているものであれば良い。例えば、第1燃料極層13はNiOとZrO₂の組み合わせの他にCo、Feの酸化物とCeO₂、ZrO₂を組み合わせる用いることができる。また、第2燃料極層14はNiとZrO₂の組み合わせの他にCo、FeとCeO₂、ZrO₂を組み合わせる用いることができる。さらに、CeO₂、ZrO₂は単体の他にY、Yb、Nd、Dy等の希土類元素を含有する固溶体であっても良い。

【0023】本発明の燃料電池セルには、例えば、固体電解質として3～20モル%のY₂O₃あるいはYb₂O₃を含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂が用いられる。また、空気極としては、主としてLaをCa、Srで10～30原子%置換したLaMnO₃が、また、インターコネクタとしては主としてLaを10～30原子%のCa、Srで、あるいはCrを10～30原子%のMgで置換したLaCrO₃が用いられる。

【0024】本発明の円筒型燃料電池セルは、例えば、空気極成形体の外周面に固体電解質成形体を積層したものを、酸化性雰囲気中1000～1300℃の温度1～3時間程度仮焼し、空気極仮焼体と電気的に導通するインターコネクタの成形体を積層する。このようにして作製した空気極／固体電解質／集電体積層体は、大気等の酸化性雰囲気中、1300～1700℃の温度で1～15時間程度同時焼成することにより焼結させる。この後、固体電解質の表面に、NiOとZrO₂からなる第1燃料極層成形体を形成し、この第1燃料極層成形体を酸化性雰囲気中において1000～1700℃の温度で焼き付けて第1燃料極層を形成し、該第1燃料極の表面に、Ni粒子とZrO₂粒子からなる第2燃料極層を形成することにより形成される。

【0025】第1燃料極層13として用いるNiOとZrO₂の原料粉末としては、分極抵抗を低減する観点から、平均粒子径としてNiO粉末については0.1～20μm、ZrO₂粉末については0.5～50μmが好ましい。第1燃料極層13の作製は一般的に用いられているNiOとZrO₂を含む水溶液中に固体電解質を浸漬するスラリーディップ法、スクリーン印刷法あるいはドクターブレード法によりグリーンシートを作製して、固体電解質に巻き付けて熱処理しても良い。いずれの方法においても、熱処理温度としては1000～1700℃、特に1200～1400℃が望ましい。この熱処理

温度が1000℃より低いと第1燃料極層13と固体電解質との付着力が小さく分極抵抗が大きくなり易い。また、熱処理温度が1700℃より高いとNiOおよびZrO₂の粒成長が大きくなり同様に分極抵抗が大きくなり発電性能が低下し易いからである。

【0026】また、第2燃料極層14として用いるNiとZrO₂の原料粉末としては、電気伝導度とガスの拡散の観点から平均粒子径としてNi粉末については1～20μm、ZrO₂粉末については1～50μmが好ましい。第2燃料極層14の作製は、上記第1燃料極層13の作製と同様、スラリーディップ法、スクリーン印刷法あるいはドクターブレード法によりグリーンシートを作製して作製することができる。

【0027】尚、上記例では円筒型の固体電解質型燃料電池セルについて説明したが、本発明は平板型の固体電解質型燃料電池セルにも適用できることは勿論である。また、多孔性の支持管の表面に空気極、固体電解質、燃料極を形成した固体電解質型燃料電池セルに本発明を適用しても良い。

【0028】

【実施例】

実施例1

空気極を形成する粉末としてLa₂O₃、MnO₂、CaCO₃の粉末をLa_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃となるように秤量混合した後に1500℃で仮焼して(La、Ca)MnO₃粉末を得た。この後、これを粉砕して平均粒子径が6μmの粉末を作製した。また、固体電解質を形成する粉末として平均粒子径0.5μmのY₂O₃を10モル%の割合で含有する共沈法ZrO₂粉末を準備した。さらに、インターコネクタを形成粉末として平均粒子径1μmのLa_{0.8}Ca_{0.21}CrO₃からなる化合物粉末を準備した。

【0029】燃料極を形成する粉末として、平均粒径が1～2μmのNi、Co、Fe、NiO、CoO、FeO粉末と平均粒径が1.5μmのZrO₂(10モル%Y₂O₃含有)およびCeO₂(Y₂O₃含有)粉末を、表1に示す組み合わせになるように用いた。第1燃料極層を形成する混合粉末であるNiO、CoO、FeO粉末とZrO₂(10モル%Y₂O₃含有)、CeO₂粉末の重量比は金属換算で70:30の割合で混合し、第2燃料極層を形成する混合粉末であるNi、Co、Fe粉末とZrO₂(10モル%Y₂O₃含有)、CeO₂粉末の重量比は金属換算で70:30の割合で混合した。

【0030】まず、上記の(La、Ca)MnO₃粉末を水を溶媒としてスラリーを作製し、このスラリーを用いて押出成形装置により内径13mm、外径16mmの円筒状の空気極成形体を得た。一方、上記Y₂O₃安定化ZrO₂粉末を水を溶媒としてスラリーを作製し、これを用いてドクターブレード法により厚み200μmの

シート状成形体を作製した。燃料極については表1に示す組み合わせになるようにNi、Co、Fe、NiO、CoO、FeO、ZrO₂ およびCeO₂ 粉末を用いて水を溶媒として第1燃料極用と第2燃料極用のスラリーを作製した。

【0031】そして、空気極成形体の表面にアクリル樹脂からなる接着材を介して、固体電解質シート、インターコネクタ用のシートを巻き付け円筒状積層体を作製した後、この円筒状積層体を大気中で1500℃で5時間焼成し円筒状焼結体を作製した。この後、第1燃料極用のスラリー中に前記円筒状焼結体をディップして、種々の厚みに第1燃料極成形体を形成した後、乾燥し、大気中1000～1700℃で熱処理して表1に示すような

組成と厚みの第1燃料極層を形成した。さらにこの第1燃料極層が形成されたものを、第2燃料極層用のスラリー中にディップして、種々の厚みに形成した後、乾燥して表1に示すような組成と厚みの第2燃料極層を形成し、第1燃料極層と第2燃料極層とからなる燃料極を形成し、本発明の固体電解質型燃料電池セルを作製した。

【0032】発電は円筒状セルの内側に酸素を、外側に水素を流して1000℃で1000時間発電を行い出力密度を測定した。また、第1燃料極層と第2燃料極層の厚みは走査型電子顕微鏡により測定した。表1に結果を示す。

【0033】

【表1】

試料番号	第1燃料極層 種類	厚み (μm)	熱処理温度 (℃)	第2燃料極層 種類	厚み (μm)	出力密度 (W/cm ²)
* 1	NiO/ZrO ₂	40	1400			0.10
* 2				Ni/ZrO ₂	50	0.17
3	NiO/ZrO ₂	40	1000	Ni/ZrO ₂	50	0.26
4	NiO/ZrO ₂	40	1200	Ni/ZrO ₂	50	0.30
5	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.32
6	NiO/ZrO ₂	40	1600	Ni/ZrO ₂	50	0.28
7	NiO/ZrO ₂	40	1700	Ni/ZrO ₂	50	0.28
8	NiO/ZrO ₂	5	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.23
9	NiO/ZrO ₂	10	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.31
10	NiO/ZrO ₂	20	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.32
11	NiO/ZrO ₂	50	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.34
12	NiO/ZrO ₂	80	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.29
13	NiO/ZrO ₂	100	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.26
14	NiO/ZrO ₂	150	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.24
15	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	5	0.21
16	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	10	0.28
17	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	30	0.32
18	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	60	0.36
19	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	100	0.34
20	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	150	0.28
21	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	200	0.26
22	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	300	0.22
23	NiO/ZrO ₂	20	1400	Ni/CeO ₂	60	0.31
24	NiO/ZrO ₂	20	1400	Ni/CeO ₂	100	0.33
25	NiO/CeO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	60	0.32
26	NiO/CeO ₂	40	1400	Ni/CeO ₂	60	0.34
27	CoO/ZrO ₂	40	1400	Co/ZrO ₂	60	0.32
28	CoO/CeO ₂	40	1400	Co/CeO ₂	60	0.33
29	FeO/ZrO ₂	40	1400	Fe/ZrO ₂	60	0.32
30	FeO/CeO ₂	40	1400	Fe/CeO ₂	60	0.32

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0034】表1より、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、従来の方法により燃料極を作製した試料番号1、2よりも出力密度が大幅に向上していることが判る。そして、第1燃料極層が10～100μmで第2燃料極層の厚みが10～200μmの試料は全て高い出力密度を示すことが判る。

【0035】実施例2

燃料極を形成する粉末として、実施例1と同様なNi、Co、Fe、NiO、CoO、FeO粉末とZrO₂ (10モル%Y₂O₃ 含有) およびCeO₂ 粉末を、表2に示す組み合わせになるように用いた。第1燃料極層を形成する混合粉末であるNiO、CoO、FeO粉末とZrO₂ (10モル%Y₂O₃ 含有) 粉末、CeO₂ 粉末の重量比は金属換算で80:20の割合で混合し、第2燃料極層を形成する混合粉末であるNi、C

o、Fe粉末とZrO₂ (10モル%Y₂O₃ 含有)、CeO₂ 粉末の重量比は金属換算で80:20の割合で混合した。

【0036】これらの粉末を表2に示した第1燃料極層および第2燃料極層の組み合わせになるように充分混合し、水を溶媒として第1燃料極層用および第2燃料極層用のスラリーを作製し、これらをドクターブレード法により種々の厚みのシート状成形体に成形した。その後、第1燃料極層のシート状成形体を実施例1の円筒状焼結体にアクリル樹脂からなる接着材を介して接合し、大気中1400℃で3時間熱処理した後、第2燃料極層のシート状成形体を第1燃料極層の表面にアクリル樹脂からなる接着材を介して接合し、本発明の固体電解質型燃料電池セルを作製した。

【0037】発電は実施例1に従い行った。また、各混

合層の厚みは走査型電子顕微鏡により測定した。結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

試料番号	第1燃料極層 種類	厚み (μm)	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	第2燃料極層 種類	厚み (μm)	出力密度 (W/cm^2)
31	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.33
32	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	100	0.32
33	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	200	0.24
34	NiO/ZrO ₂	80	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.25
35	NiO/CeO ₂	40	1400	Ni/CeO ₂	50	0.33
36	NiO/CeO ₂	80	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.26
37	NiO/ZrO ₂	40	1400	Co/ZrO ₂	60	0.31
38	CoO/ZrO ₂	50	1400	Co/ZrO ₂	60	0.32
39	NiO/CeO ₂	50	1400	Co/CeO ₂	60	0.33
40	CoO/CeO ₂	20	1400	Co/CeO ₂	60	0.33
41	FeO/ZrO ₂	40	1400	Fe/ZrO ₂	55	0.32
42	NiO/ZrO ₂	45	1400	Ni/ZrO ₂	55	0.30
43	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.32
44	NiO/ZrO ₂	40	1400	Ni/ZrO ₂	50	0.32

【0039】表2より、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、従来の方法により燃料極を作製した表1の試料No. 1、2よりも出力密度が大幅に向上していることが判る。

【0040】

【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質表面に形成されたNiO等とZrO₂等からなる第1燃料極層と、この第1燃料極層の表面に形成されたNi等とZrO₂等からなる第2燃料極層とから燃料極を構成したので、燃料極の固体電解質への付着強度及び燃料極の電気伝導度を向上することができ、高出力で長期安定性のある固体電解質型燃料電池セルを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型燃料電池セルの断面図である。

【図2】図1の燃料極およびその近傍を模式的に示す断面図である。

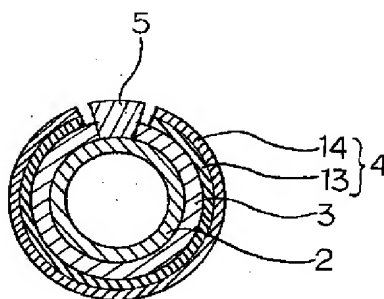
【図3】従来の円筒型燃料電池セルの斜視図である。

【図4】従来の平板型燃料電池セルの断面図である。

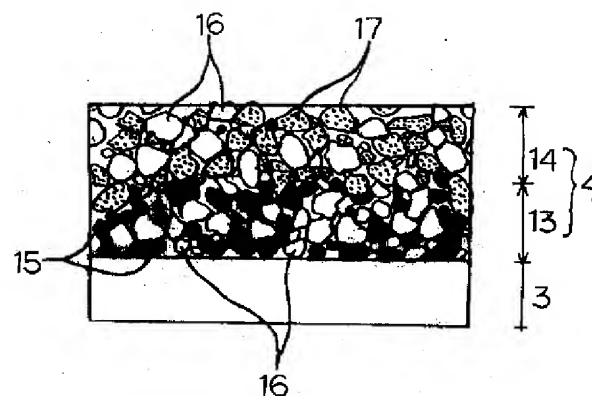
【符号の説明】

- 2・・・空気極
- 3・・・固体電解質
- 4・・・燃料極
- 13・・・第1燃料極層
- 14・・・第2燃料極層
- 15・・・NiO粒子
- 16・・・ZrO₂粒子
- 17・・・Ni粒子

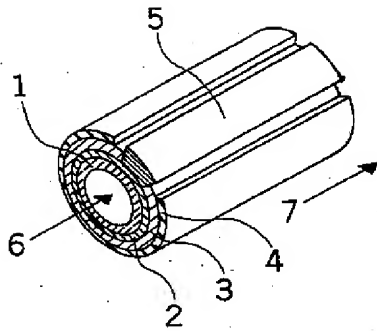
【図1】



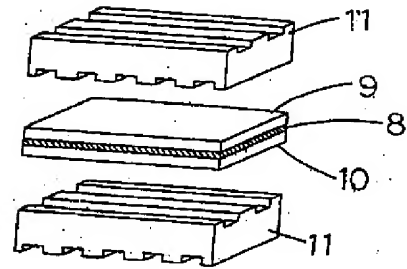
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 8/12

識別記号

序内整理番号

F I

H01M 8/12

技術表示箇所